

⑤①

Int. Cl. 2:

01 M 2/18

H 01 M 10/12

(3)

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 46 972 A 1

①①

Offenlegungsschrift 25 46 972

②①

Aktenzeichen: P 25 46 972.1-45

②②

Anmeldetag: 20. 10. 75

④③

Offenlegungstag: 21. 4. 77

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung: Bleiakkumulator

⑦①

Anmelder: Rheinisch-Westfälisches Elektrizitätswerk AG, 4300 Essen

⑦②

Erfinder: Fritz, Heinz Peter, Prof. Dr., 8046 Garching;
Besenhardt, Jürgen, Dipl.-Chem., 8901 Neu-Säß;
Rauschenbach, Gerhard, Dipl.-Ing., 4300 Essen

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DT 25 46 972 A 1

Patentansprüche:

1. Bleiakkumulator, bestehend aus einem Batteriegehäuse, aus einer positiven Elektrode, aus einer negativen Elektrode und aus einem sauren Elektrolyten, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die negative Elektrode (3) mit einer Ummantelung (5) versehen ist, die einerseits für den Elektrolyten (4) durchlässig, andererseits jedoch für von der negativen Elektrode (3) abgelöste Feststoffteilchen undurchlässig ist.
2. Bleiakkumulator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ummantelung (5) der negativen Elektrode (3) aus einem inerten Material besteht.
3. Bleiakkumulator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ummantelung (5) der negativen Elektrode (3) aus einem Gewebe oder Vlies aus Glasfasern, auch imprägniert, aus einem Gewebe oder Vlies aus perhalogenisierten oder unsubstituierten Polyolefinen oder aus keramischem Material besteht.
4. Bleiakkumulator nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit gepackten Akkumulatorzellen, dadurch gekennzeichnet, daß die "Ummantelung" der negativen Elektrode (3) als entsprechend ausgebildeter Separator verwirklicht ist.
5. Bleiakkumulator, bestehend aus einem Batteriegehäuse, aus einer positiven Elektrode, aus einer negativen Elektrode und aus einem sauren Elektrolyten, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß auf dem Elektrolyten (4) eine Schutzschicht (6) aus einem inerten, schwerflüchtigen flüssigen oder feinverteilten festen Stoff, der spezifisch leichter als der Elektrolyt (4) ist sowie mit dem Elektrolyten (4) nicht vermischt und von dem Elektrolyten (4) nicht benetzt werden kann, vorgesehen ist.

6. Bleiakkumulator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht (6) oberhalb des Elektrolyten (4) aus Paraffinöl besteht.

Andrejewski, Honke, Gesthuysen & Masch Patentanwälte

3

Dipl. m-Physiker
Dr. Walter Andrejewski
Diplom-Ingenieur
Dr.-Ing. Manfred Honke
Diplom-Ingenieur
Hans Dieter Gesthuysen
Diplom-Physiker
Dr. Karl Gerhard Masch

Anwaltsakte: 46 762/RS'

43 Essen 1, Theaterplatz 3, Postf. 789

9. Oktober 1975

Patentanmeldung

Rheinisch-Westfälisches
Elektrizitätswerk AG

43 Essen, Kruppstr. 5

Bleiakkumulator

Die Erfindung betrifft einen Bleiakkumulator, bestehend aus einem Batteriegehäuse, aus einer positiven Elektrode, aus einer negativen Elektrode und aus einem sauren Elektrolyten. Dabei besteht im geladenen Zustand des Bleiakkumulators die aktive Masse der positiven Elektrode überwiegend aus Bleidioxid, die aktive Masse der negativen Elektrode überwiegend aus Blei.

Es gilt allgemein die Regel, daß in Bleiakkumulatoren die Betriebstemperatur selbst kurzfristig keinesfalls über ca. 50°C steigen darf, - weil sonst die Leistungsfähigkeit und die Lebensdauer solcher Bleiakkumulatoren beeinträchtigt wird. Als Gründe dafür werden schwerwiegende Schädigungen der Elektroden (und zumeist zusätzlich vorhandener Separatoren) sowie große Wasserverluste durch eine gesteigerte Verdunstung und damit eine schädigende Konzentrierung des sauren Elektrolyten angegeben. Hoch belastete große Bleiakkumulatoren, wie sie z. B. für den Antrieb von Autobussen verwendet werden, sind daher mit aufwendigen, gewichtssteigernden und energieverzehrenden Kühlsystemen versehen, um die beim Betrieb auftretende JOULEsche Wärme abzuführen.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Überlegung zugrunde, daß Bleiakkumulatoren, die mit einer erhöhten Betriebstemperatur von z. B. ca. 70°C arbeiten, gegenüber Bleiakkumulatoren, die bei einer niedrigeren Betriebstemperatur arbeiten, erhebliche Vorteile haben können, nämlich eine höhere Energiedichte, ausgedrückt in Wh/kg , eine höhere Leistungsdichte, ausgedrückt in W/kg , und ggf. auch ein höheres Leistungsvolumen, ausgedrückt in W/dm^3 .

Die naturgesetzlichen Ursachen für die Erhöhung der Energiedichte und der Leistungsdichte mit steigender Betriebstemperatur liegen hauptsächlich in der Erleichterung des Stofftransportes. Als Folge der mit zunehmender Betriebstemperatur abnehmenden Viskosität des Elektrolyten (bei einer Erhöhung der Betriebstemperatur von 20°C auf 70°C sinkt die Viskosität des in Bleiakkumulatoren gebräuchlichen Elektrolyten mit einer Dichte von etwa $1,25 \text{ g/cm}^3$ etwa um den Faktor 3) kann der Konzentrationsausgleich in dem Elektrolyten an der Phasengrenze fest/flüssig schneller

- 3 -

erfolgen. Das bedeutet, daß z. B. bei der Entladung die Verarmung des Elektrolyten an beiden Elektroden bzw. in den schwer zugänglichen Poren im Inneren der Elektroden mit steigender Betriebstemperatur schneller ausgeglichen wird, daß also das Konzentrationsgefälle geringer wird.

Da bei Bleiakkumulatoren der in Rede stehenden Art der Elektrolyt, d. h. die Schwefelsäure in dem Elektrolyten, bei der stromliefernden Reaktion verbraucht wird, geht die Konzentration des Elektrolyten an der Oberfläche der Elektroden in die EMK eines Bleiakkumulators ein, und zwar derart, daß mit abnehmender Konzentration die EMK kleiner wird. Entläd man einen Bleiakkumulator z. B. mit einem konstanten Strom bis zu einer vorgegebenen Entladeschlussspannung, so wird mit abnehmender Betriebstemperatur das Konzentrationsgefälle des Elektrolyten in den Poren der Elektroden größer und dadurch die EMK geringer, wodurch die Entladeschlussspannung früher erreicht, also nicht nur der Wh-Wirkungsgrad, sondern auch der Ah-Wirkungsgrad gesenkt wird.

Der zuvor erläuterte Effekt wird noch dadurch verstärkt, daß der ohm'sche Spannungsabfall im Elektrolyten mit abnehmender Betriebstemperatur steigt, wodurch auch das Potentialgefälle innerhalb der Poren der aktiven Massen größer wird. Das größer gewordene Potentialgefälle führt dazu, daß die stromliefernde Reaktion nur noch an den Rändern der Poren im Inneren der Elektroden abläuft, während die aktive Masse in den Tiefen der Poren im Inneren der Elektroden nicht oder nur wenig an der stromliefernden Reaktion teilnimmt.

Schließlich wirkt sich eine steigende Betriebstemperatur auch über eine steigende Konzentration von Pb^{++} -Ionen, die als Zwischenstufe der Anoden- und Kathodenreaktion auftreten, günstig auf die Belastbarkeit und damit auf die Leistungsdichte eines Bleiakkumulators aus.

Die zuvor am Beispiel der Entladung dargestellten Zusammenhänge zwischen der Betriebstemperatur und der Leistungsfähigkeit eines Bleiakkumulators gelten sinngemäß auch für die Ladung.

Eine Erhöhung der Betriebstemperatur eines Bleiakkumulators beeinflusst also dessen Entlade- und Ladeverhalten ähnlich wie eine Erniedrigung der Entlade- und Ladestromdichte im Sinne einer besseren Ausnutzung, wobei nochmals betont sei, daß nicht nur polarisationsbedingte Spannungsverluste gesenkt, sondern auch die Materialausbeuten in beiden Elektroden gesteigert werden.

Die bisher bekannt gewordenen Untersuchungen über die Zyklisierbarkeit von Bleiakkumulatoren bei erhöhter Temperatur galten vor allem einer Verkürzung der Ladezeiten und beschränkten sich auf Betriebstemperaturen bis ca. 40°C . Höhere Betriebstemperaturen wurden vermieden, um einen vorzeitigen Zerfall der Elektroden, eine Oxidation der Separatoren durch Bleidioxid und eine übermäßige Verdunstung des Elektrolyten zu vermeiden. Die für die Praxis bedeutendste Folgerung aus den bekannt gewordenen Untersuchungen über die Zyklisierbarkeit von Bleiakkumulatoren hat zum Inhalt, daß die positive Elektrode nicht nur bei tiefer Betriebstemperatur, sondern auch noch bei einer Betriebstemperatur von ca. 40°C den nutzbaren Ladestrom limitiert. Während z. B. bei einer $K_{1,25}$ -Entladung eines Bleiakkumulators mit einer Kapazität von 12 Ah nach einem Ladungsdurchgang von 9 Ah der Wirkungsgrad der negativen Elektrode noch bei 99,9 % lag, war der der positiven Elektrode bereits auf 81,6 % abgesunken (vgl. W. H. Durant, A. I. Harrison und K. Peters, 6. Int. Power Sources Symposium, Brighton (Großbritannien), 1968, Abstr., Seite 1).

Im Gegensatz zu der bisher vertretenen Auffassung, daß die Betriebstemperatur eines Bleiakkumulators 55 °C (vgl. W. Garten "Bleiakkumulatoren", VARTA-Fachbuchreihe, Band 1, 1975, Seite 58) oder gar 43 °C (vgl. G. W. Vinal "Storage Batteries", 4. Auflage, J. Wiley + Sons Inc. New York 1955, Seite 311) keinesfalls überschreiten dürfe, ist im Rahmen der Erfindung überraschenderweise erkannt worden, daß gerade bei Betriebstemperaturen über den zuvor angegebenen Grenzwerten, z. B. bei einer Betriebstemperatur von 70 °C, optimale Energiedichten und Leistungsdichten erzielt werden können, - sofern es sich um Bleiakkumulatoren handelt, die eine besondere Ausgestaltung erfahren haben.

Nicht zum Stand der Technik gehörende Untersuchungen über die Zyklisierbarkeit von Bleiakkumulatoren bei Betriebstemperaturen von ca. 70 °C haben gezeigt, daß nicht die maximale Stromaufnahme der positiven Elektrode, sondern die chemische und mechanische Stabilität der negativen Elektrode kritisch ist und die praktische Nutzung limitiert. Die chemische Stabilität und vor allem aber die mechanische Stabilität der positiven Elektrode, die bei relativ niedrigen Betriebstemperaturen, z. B. bei Raumtemperatur, bekanntlich nur mit größerem konstruktiven Aufwand erreicht werden kann, ist dagegen bei höheren Betriebstemperaturen überraschend hoch. Dabei wirkt sich besonders günstig aus, daß, wie im Rahmen der Erfindung erkannt worden ist, die Sauerstoffentwicklung, die beim Laden der positiven Elektrode als Nebenreaktion auftritt, mit zunehmender Betriebstemperatur des Elektrolyten (mit Schwefelsäure oder einer anderen Säure, die schwerlösliche Bleisalze bildet) abnimmt. Dadurch wird nicht nur der Wirkungsgrad der positiven Elektrode verbessert, vielmehr wird auch das die Lebensdauer der positiven Elektrode senkende Abspringen von aktiver

Masse infolge der Sauerstoffentwicklung vermindert.

Der Erfindung liegt also die Aufgabe zugrunde anzugeben, wie der eingangs beschriebene Bleiakkumulator ausgestaltet werden muß, damit er bei einer höheren als der üblichen Betriebstemperatur arbeiten kann (und dabei eine höhere Energiedichte und eine höhere Leistungsdichte aufweist).

Der erfindungsgemäße Bleiakkumulator, bei dem diese Aufgabe gelöst ist, ist zunächst und im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß die negative Elektrode mit einer Ummantelung versehen ist, die einerseits für den Elektrolyten durchlässig, andererseits jedoch für von der negativen Elektrode abgelöste Feststoffteilchen undurchlässig ist, - wobei die Ummantelung der negativen Elektrode aus einem für alle Bestandteile des Bleiakkumulators inerten Material besteht. Im einzelnen kann die Ummantelung der negativen Elektrode z. B. aus einem Gewebe oder Vlies aus Glasfasern, auch imprägniert, aus einem Gewebe oder Vlies aus perhalogenisierten oder unsubstituierten Polyolefinen oder aus keramischen Material bestehen. Handelt es sich bei einem erfindungsgemäßen Bleiakkumulator um einen solchen mit gepackten Akkumulatorzellen, so kann die "Ummantelung" der negativen Elektrode auch als entsprechend ausgebildeter Separator verwirklicht sein.

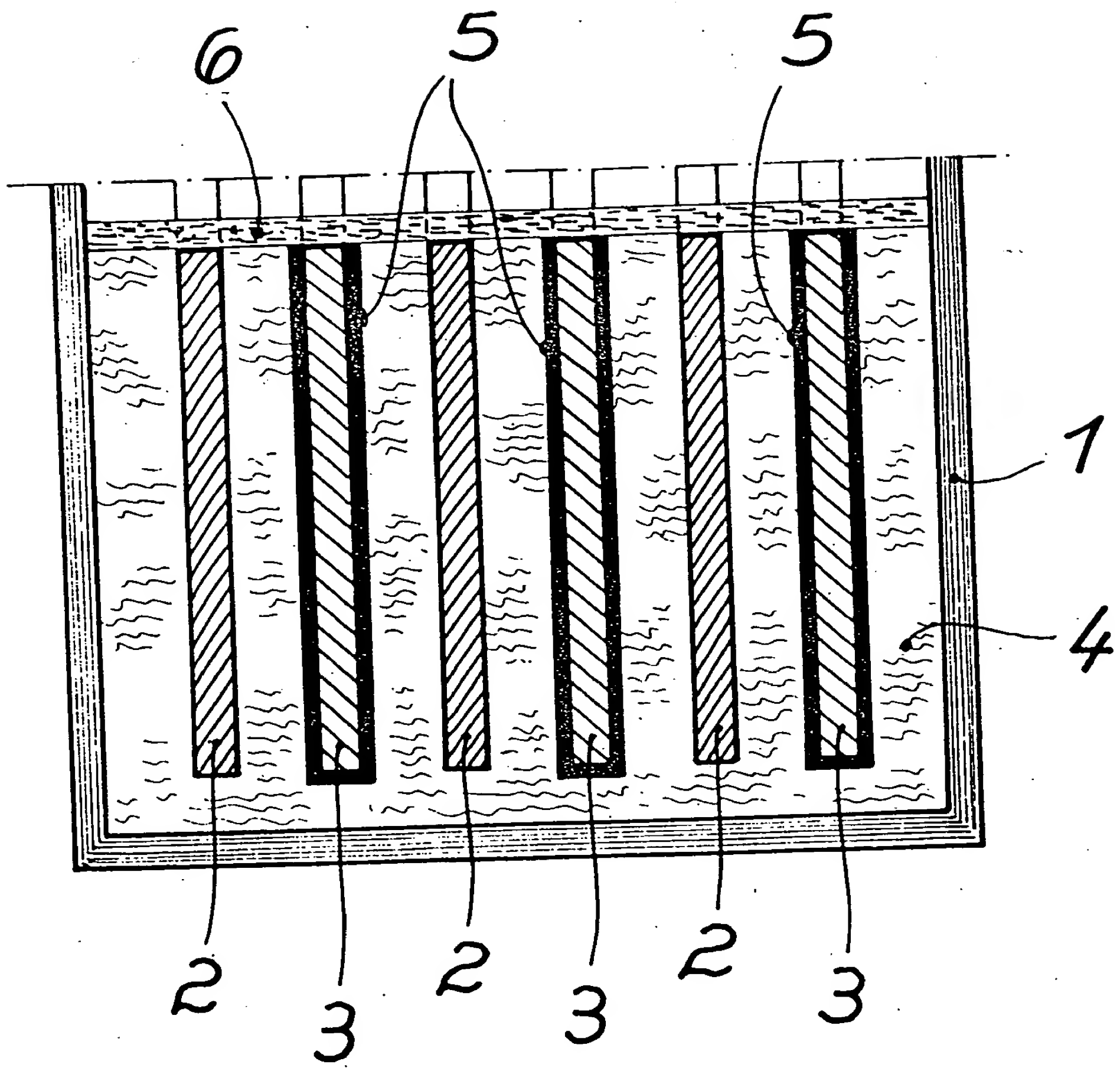
Nach einer weiteren Lehre der Erfindung, der auch losgelöst von den zuvor beschriebenen Maßnahmen für sich erfinderische Bedeutung zukommt, ist der erfindungsgemäße Bleiakkumulator dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Elektrolyten eine Schutzschicht aus einem inerten, schwerflüchtigen flüssigen oder feinverteilten festen Stoff, der spezifisch leichter ist als der Elektrolyt sowie mit

dem Elektrolyten nicht vermischt und von dem Elektrolyten nicht benetzt werden kann, vorgesehen ist. Die Schutzschicht oberhalb des Elektrolyten kann z. B. aus Paraffinöl, einem Gemisch aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, bestehen.

Die erfindungsgemäßen Maßnahmen führen dazu, daß ein Bleiakkumulator bei erhöhter Betriebstemperatur, z. B. bei 70°C , arbeiten kann. Die Steigerung der Energiedichte und der Leistungsdichte, die ein erfindungsgemäßer Bleiakkumulator durch Erhöhen der Betriebstemperatur von z. B. 25°C auf ca. 70°C erfährt, ist beträchtlich und wird mit zunehmender Stromdichte, d. h. mit einer Verkürzung der Entladezeiten, noch erheblicher. Bei durchgeführten Untersuchungen über die Zyklisierbarkeit wurden als Ladeschlussspannung $2,35\text{ V}$ und als Entladeschlussspannung $1,4\text{ V}$ gewählt. Bei einer Lade- und Entladestromdichte von 12 mA/cm^2 - entsprechend I_4 bei 25°C - steigt die Kapazität um ca. 50% an. (Der Ah-Wirkungsgrad sinkt zwar um rund 10%; dieser Verlust bedeutet in der Praxis jedoch nur einen entsprechenden Verlust an billigem Netzstrom beim Aufladen des erfindungsgemäßen Bleiakkumulators, der zudem durch die geringeren polarisationsbedingten Spannungsverluste beim Laden und Entladen sich noch auf etwa die Hälfte verringert.) Der relative Kapazitätsgewinn durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur von 25°C auf 70°C erreicht bei einer $K_{0,6}$ -Entladung (bezogen auf die Kapazität bei 70°C) mehrere Hundert Prozent! Das bedeutet, daß gerade im für Traktionszwecke interessierenden Lastbereich die Leistungsdichte auf ein Vielfaches der Werte konventionell betriebener Bleiakkumulatoren steigt.

Bei dem erfindungsgemäßen Bleiakkumulator stellt die Korrosion des Bleis der negativen Elektrode noch kein gravierendes Problem dar, da Blei unterhalb einer Temperatur von 85°C von Schwefelsäure

12
Leerseite



H01M

2-18

AT:20.10.1975 OT:21.04.1977

709816/1015

46762

kaum angegriffen wird (vgl. "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", 8. Auflage, "Blei", Teil B 1, Verlag Chemie, Weinheim 1972, Seite 345). Das Bleidioxid der positiven Elektrode ist gegenüber dem Elektrolyten in einem Bleiakкумуляator selbst bei noch höheren Temperaturen praktisch inert.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einer lediglich ein Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung erläutert; die einzige Figur zeigt schematisch den Aufbau eines erfindungsgemäßen Bleiakкумуляators.

Der in der Figur schematisch dargestellte Bleiakкумуляator besteht in seinem grundsätzlichen Aufbau aus einem Batteriegehäuse 1, aus einer positiven Elektrode 2, deren aktive Masse überwiegend aus Bleidioxid besteht, aus einer negativen Elektrode 3, deren aktive Masse überwiegend aus Blei besteht, und aus einem sauren Elektrolyten 4, der aus Wasser und Schwefelsäure besteht.

Wie die Figur zeigt, ist die negative Elektrode 3 mit einer Ummantelung 5 versehen, die einerseits für den Elektrolyten 4 durchlässig, andererseits jedoch für von der negativen Elektrode 3 abgelöste Feststoffteilchen undurchlässig ist. Die Ummantelung 5 der negativen Elektrode 3 besteht aus einem inerten Material, z. B. aus einem Gewebe oder Vlies aus Glasfasern, auch imprägniert, aus einem Gewebe oder Vlies aus perhalogenisierten oder unsubstituierten Polyolefinen oder aus keramischem Material.

Im dargestellten Ausführungsbeispiel ist auf dem Elektrolyten 4 eine Schutzschicht 6 aus einem inerten, schwerflüchtigen flüssigen oder feinverteilten festen Stoff, der spezifisch leichter ist als

der Elektrolyt 4 sowie mit dem Elektrolyten 4 nicht vermischt und von dem Elektrolyten 4 nicht benetzt werden kann, vorgesehen. Z. B. besteht die Schutzschicht 6 oberhalb des Elektrolyten 4 aus Paraffinöl, einem Gemisch aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. Die oberhalb des Elektrolyten 4 vorgesehene Schutzschicht 6 sorgt dafür, daß aus dem Elektrolyten 4 des erfindungsgemäßen Bleiakkumulators das Wasser trotz der relativ hohen Betriebstemperatur nur sehr langsam verdunstet.

Bei einem erfindungsgemäßen Bleiakkumulator, bei dem als Elektrolyt 4 verdünnte Schwefelsäure mit der Dichte $d_{15}^{\circ\text{C}} = 1,3 \text{ g/cm}^3$ vorgesehen war, und bei dem sich oberhalb des Elektrolyten 4 eine mindestens 1 mm starke Schutzschicht 6 aus Paraffinöl befand, wurde festgestellt, daß bei einer Betriebstemperatur von $70^{\circ\text{C}}$ und K_4 -Entladung die Kapazität um ca. 50% höher, der Spannungsabfall jedoch um ca. 50% niedriger ist als bei einer Betriebstemperatur von $25^{\circ\text{C}}$. Bei einer $K_{0,6}$ -Entladung liegt die relative Steigerung der Kapazität sogar bei mehreren Hundert Prozent.